ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

RECHERCHES
DE L'ARSENIC
DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

le samedi 29 juin 1867,

pour obtenir le titre de pharmacien de première classe.

PAR

ALY READ
Né au Caire (Égypte)



PARIS
E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON
1867

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

le samedi 29 juin 1867,

pour obtenir le titre de pharmacien de première classe.

RECHERCHES

DE L'ARSENIC

DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT

PAR

ALY READ

Né au Caire (Égypte)



PARIS

IMPRIMÉ PAR E. THUNOT ET Ce

RUE RACINE, 26, PRÈS L'ODÉON.

1867

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Buignet, Professeur titulaire.
A. Milne Edwards, Professeur titulaire.

PROFESSEURS HONORAIRES.

MM. Caventou.
Guibourt.

PROFESSEURS.

MM. Bussy	Chimie inorganique
Berthelot	Chimie organique.
Lecanu Chevallier	Pharmacie.
Chatin	Botanique.
A. Milne Edwards	Zoologie.
Gaultier de Claubry	Toxicologie.
Buignet	Physique.
Planchon	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Baillon.
Regnauld.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A S. M. ISMAYL I[er]

ROI D'ÉGYPTE.





Sire,

Héritier de deux grands hommes, Mohammed-Ali, votre illustre aïeul, Ibrahim-Pacha, votre glorieux père, Votre Majesté a rendu à l'Égypte l'éclat et la prospérité que ce pays avait perdus depuis tant de siècles.

Par vos soins, une vaillante armée protége le sol de la patrie; une sage assemblée veille aux grands intérêts de l'État. La justice équitablement dispensée, de nombreuses écoles propageant l'instruction qui moralise, toutes ces branches de l'administration vivifiées par les lumières de Votre esprit : tels sont, Sire, les titres incontestés qui vous assurent à jamais l'affection respectueuse de votre peuple et l'admiration de l'Europe.

L'Égypte régénérée bénit la main glorieuse qui travaille à son avenir. Mais Votre Majesté est bénie aussi sur le sol de l'étranger, dans cette France où Votre sollicitude paternelle entretient une jeunesse vaillante qui puise aux sources mêmes du progrès des connaissances que Votre Majesté saura utiliser pour la patrie.

Heureux et fier d'être membre de cette laborieuse colonie, au moment de retourner parmi mes concitoyens, je viens déposer aux pieds de Votre Majesté mon tribut de reconnaissance, de respect et d'admiration.

ALY READ.

RECHERCHES

DE L'ARSENIC

DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

Le crime d'empoisonnement est commun à toutes les nations; il n'y a que les moyens qui varient, selon les habitudes et les connaissances de chaque pays. C'est ainsi qu'en Angleterre l'opium et l'arsenic étaient les principaux agents toxiques employés criminellement, il y a une trentaine d'années. Christison rapporte, en effet, 544 cas d'empoisonnement, relevés officiellement, pour les années 1837 et 1838 : sur ce nombre, 193 sont dus à l'opium, 186 à l'arsenic. On voit que presque les soixante-dix centièmes de ces crimes sont dus à l'opium et à l'arsenic.

La statistique criminelle française nous montre que, de 1841 à 1844 inclusivement, sur 201 empoisonnements réels, 137 (68 p. 100) sont dus à l'arsenic; tandis que, de 1851 à 1862 inclusivement, sur 617 empoisonnements ou tentatives d'empoisonnement, 232 ou 37 p. 100 ont été produits par l'arsenic. Je dois ajouter, en faveur de la se-

conde période, que sur les 617 accusations d'empoisonnement, 427 ou 69 p. 100 appartiennent à de simples tentatives.

Si maintenant on examine les principaux agents minéraux toxiques employés dans ces périodes, on voit que, pour la première, l'arsenic y figure pour 137 cas; le cuivre, pour 22; le plomb, pour 6; l'acide sulfurique, pour 9: le phosphore n'y est pas encore mentionné. Dans la seconde période, au contraire, l'arsenic tient encore le premier rang, 232 cas; mais le phosphore y apparaît pour 170 cas; le cuivre, pour 110; le mercure, pour 3. Cette substitution criminelle et malheureuse du phosphore à l'arsenic doit être attribuée surtout à l'emploi si répandu des allumettes chimiques.

En comparant la période française, 1841-1844, qui se rapproche le plus de la période anglaise, 1837, 1838, on est frappé de l'énorme différence qui existe entre le nombre de ces crimes commis annuellement dans ces deux pays. Pour 272 empoisonnements criminels produits annuellement en Angleterre, on en trouve seulement 50 en France. Cette différence est certainement due au progrès de la science que les malfaiteurs finissent par redouter, ainsi qu'aux mesures de l'autorité et à une plus grande vigilance de la magistrature française.

Mais si les progrès de la science, les mesures de l'autorité ainsi que les nouvelles habitudes sont parvenus à diminuer en France, dans cette proportion, les cas d'empoisonnement criminels par l'arsenic, il est loin d'en être ainsi en Égypte où l'usage et les propriétés toxiques du phosphore sont encore à peu près inconnues et où, au contraire l'arsenic est le seul toxique minéral employé, soit à

cause de son emploi journalier pour la destruction des animaux nuisibles, soit comme cosmétique, etc., etc.

C'est pour cette raison que j'ai choisi pour sujet de thèse la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement. En effet, les différents auteurs qui ont traité ce sujet ont donné divers procédés pour isoler le principe toxique; la *plupart* de ces procédés ne sont bien décrits que dans les recueils où ils ont été publiés; les traités de toxicologie, encore trop rares, ne renferment pas tous ces procédés décrits avec détail, chaque auteur affectionnant l'un plutôt que l'autre. J'ai donc cherché à réunir en corps tous les moyens qui ont été donnés pour arriver au but que l'on se propose, la constatation de l'arsenic. Après avoir décrit les procédés connus, j'y joins les critiques dont ils ont été l'objet et celles que les connaissances que j'ai acquises dans cette école m'ont permis de faire.

Ce travail est divisé en trois parties :

1° Étude des composés arsenicaux employés tant en médecine que dans l'industrie, et qui pour ces raisons peuvent se trouver entre les mains des criminels;

2° Recherches de ces composés dans les viscères ou les liquides soumis à l'examen de l'expert;

3° Séparation de l'arsenic à l'état métallique et constatation de ses propriétés chimiques.

Cette étude est loin d'être complète, je le reconnais; aussi je réclame la bienveillante indulgence de mes juges en faveur de l'intention que j'ai eue de porter un salutaire effroi parmi les Locustes de notre époque, en répandant la science française dans mon pays.

COMPOSÉS ARSENICAUX EMPLOYÉS EN MÉDECINE ET DANS L'INDUSTRIE.

Arsenic. — L'arsenic métallique est un corps solide, d'une texture cristalline, d'une couleur gris d'acier, très-friable ; aussi se réduit-il facilement en poudre à l'aide du pilon. Il s'oxyde facilement au contact de l'air qui ternit bien vite sa surface, en produisant un peu d'acide arsénieux ; sa poudre, ainsi oxydée à l'air constitue le cobolt ou mort-aux-mouches, qui n'est qu'un mélange d'arsenic métallique et d'acide arsénieux. La densité de l'arsenic est de 5,75 et la densité de sa vapeur de 10,38. Chauffé au rouge sombre, il se volatilise sans se fondre à la pression ordinaire ; ce n'est qu'en le chauffant à une forte pression qu'on parvient à le fondre. Il peut être facilement sublimé dans une cornue de grès en beaux rhomboèdres.

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleuâtre livide en fournissant des vapeurs blanches d'acide arsénieux et répandant une odeur alliacée caractéristique : or, comme la vapeur de l'acide arsénieux ne présente aucune odeur, on attribue généralement cette odeur à des traces d'un oxyde inférieur à l'acide arsénieux : quelques chimistes pensent aussi que cette odeur est due à un peu d'arséniure d'hydrogène, formé par l'action de l'air humide sur la vapeur de l'arsenic. Projeté en poudre dans le chlore, il s'enflamme en produisant des fumées blanches de chlorure d'arsenic. L'acide azotique et l'eau régale l'oxydent rapidement en le transformant en acide arsénique.

L'arsenic se rencontre à l'état métallique dans la nature, quelquefois en masses brillantes qui constituent l'arsenic spéculaire des minéralogistes. Mais c'est l'industrie qui le fournit ordinairement. Il s'obtient en distillant dans des cylindres de terre ou de fonte un mélange de rognures de fer et d'arsénio-sulfure de fer naturel, nommé *mispickel;* le fer s'empare du soufre du composé, et l'arsenic mis en liberté se sublime.

L'arsenic, en se combinant avec l'oxygène, forme deux composés qui sont : l'acide arsénieux AsO^3 et l'acide arsénique AsO^5.

Acide arsénieux AsO^3. — L'acide arsénieux ou mort-aux-rats se trouve dans le commerce sous forme de masses solides, tantôt opaques et blanches comme de la porcelaine, tantôt vitreuses et translucides. A ces deux formes correspondent des densités différentes. Ainsi, M. Guibourt a trouvé la densité de l'acide vitreux égale à 3,738 et celle de l'acide opaque à 3,699. Il est dimorphe et peut cristalliser, soit en octaèdres réguliers, soit en prismes. Il donne une poudre blanche dont la ressemblance avec la poudre de sucre ou la farine a causé souvent de fatales méprises. Soumis à l'action de la chaleur, il se volatilise sans se fondre, et de même que l'arsenic métallique, il ne peut être fondu qu'en le chauffant sous pression. Chauffé sur une lame de verre ou de porcelaine, il émet des vapeurs inodores, mais projeté, soit sur une lame de fer, soit sur des charbons incandescents, les vapeurs produites répandent l'odeur alliacée caractéristique de l'arsenic. Cela provient de ce que, dans les deux cas, l'acide arsénieux a été réduit par le fer ou par le charbon, et que l'arsenic métallique produit s'oxyde à son tour en se réduisant en vapeur.

Ainsi qu'on l'a vu, ce n'est que pendant cette oxydation que se développe cette odeur alliacée.

L'acide arsénieux est soluble dans l'eau, mais l'action de ce véhicule n'est pas la même sur les deux variétés isomériques. Il résulte des expériences de M. Bussy, le savant directeur de cette école, que l'acide vitreux est trois fois plus soluble dans l'eau à + 15 degrés que l'acide opaque. Ainsi tandis que 100 parties d'eau à cette température ne dissolvent que 1,2 à 1,3 d'acide opaque, cette même quantité d'eau dissout jusqu'à 4 d'acide vitreux. L'acide opaque se transforme en acide vitreux par une ébullition prolongée ; tandis que l'acide vitreux se change dans l'eau en acide opaque sous l'influence d'une basse température : la pulvérisation transforme aussi la variété vitreuse en acide opaque. Cette faible solubilité de cet acide dans l'eau fait que la solution rougit à peine la teinture de tournesol, et que, pris en petite quantité, il offre assez peu de saveur pour qu'il puisse traverser l'arrière-bouche et l'œsophage sans exciter de soupçon. Pris en plus grande quantité, on remarque que sa saveur est âcre et excite la salivation. L'acide chlorhydrique augmente sa solubilité dans l'eau ; il se dissout facilement dans les solutions de potasse et de soude caustique.

L'acide sulfurique précipite l'acide arsénieux de ses dissolutions acides, en se transformant en sulfure jaune d'arsenic AsS^3 insoluble. Chauffé dans un tube de verre fermé par un bout avec deux fois son poids d'acétate de potasse sec, il donne naissance à un corps d'une odeur repoussante et caractéristique; c'est le cacodyle de M. Bunsen. Saturé par sa base, il précipite les sels d'argent en jaune et les sels de bioxyde de cuivre en vert. Il

présente la propriété curieuse de faire dissoudre, par sa présence, certains oxydes métalliques dans la potasse, comme les oxydes de cuivre, de cobalt, d'urane, de nickel, d'argent et de mercure.

L'acide arsénieux est obtenu en grande quantité, en Silésie, soit par le grillage des minerai de cobalt, soit par celui de fer arsénié ou du mispickel. Il est employé dans la préparation du vert de Scheele et du vert de Schweinfurt; il entre dans la composition du savon de Bécœur. Enfin la thérapeutique en fait usage pour combattre les fièvres intermittentes et certaines maladies de la peau.

Acide arsénique. — Le second composé oxygéné de l'arsenic est l'acide arsénique AsO^5. C'est un corps solide blanc, très-soluble dans l'eau; aussi est-il déliquescent et présente-il une réaction acide des plus énergiques. Sa dissolution saturée laisse déposer à la longue de volumineux cristaux transparents d'hydrate. Si on l'évapore à siccité, elle laisse pour résidu une masse blanche amorphe qui se redissout lentement dans l'eau, en produisant une certaine élévation de température. Il forme quatre hydrates avec l'eau, qui se détruisent tous par la chaleur en régénérant l'acide anhydre. Porté à la température du rouge, il se décompose en fournissant de l'oxygène et de l'acide arsénieux qui se sublime.

L'acide sulfurique qui précipite immédiatement l'acide arsénieux ne précipite pas de même l'acide arsénique; cette précipitation ne s'obtient qu'à l'aide de l'ébullition ou au bout d'un certain temps; le précipité qui se produit, dans tous les cas, est un mélange de sulfure jaune et de soufre divisé. L'acide sulfureux réduit l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux. Saturé par une base, l'acide arsénique

donne avec les sels de cuivre un précipité bleu, et les sels d'argent un précipité rouge brique très-caractéristique. Ajoutons enfin que les deux composés oxygénés de l'arsenic sont réduits par l'hydrogène naissant et transformés en hydrogène arsénié. L'acide arsénique est aujourd'hui employé en grande quantité dans l'industrie pour la préparation des rouges d'aniline.

Sulfure d'arsenic rouge, *Realgar*, *ou bisulfure d'arsenic*, AsS^2. — Ce corps est assez abondant dans la nature; on le rencontre en Saxe, en Bohême et en Hongrie : il se trouve aussi aux environs des volcans. Il se présente généralement à l'état de cristaux rouges et translucides qui appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique; sa cassure est concoïde et d'un éclat vitreux; il fond facilement par l'action de la chaleur. Comme toutes les propriétés chimiques sont les mêmes que celles du sulfure jaune dont il va être question, je m'abstiens de les décrire.

Sulfure jaune d'arsenic, *orpiment*, *orpin*, *trisulfure d'arsenic ou acide surarsénieux* AsS^3. — Ce composé correspond, par sa composition, à l'acide arsénieux; il est solide, d'une belle couleur jaune. Le commerce le fournit sous deux états : 1° en masses aplaties, plus ou moins volumineuses, ressemblant assez, par la forme, aux masses d'acides arsénieux, dont il se distingue par la couleur jaune; 2° en masses composées de lamelles très-brillantes demi-transparentes et d'une belle couleur jaune d'or. Le premier est le sulfure artificiel; il renferme une assez forte proportion d'acide arsénieux; aussi est il très-vénéneux. Le second nous vient de la Perse et du Japon; il est dans un assez grand état de pureté. Chauffé en vase clos, il se sublime sans altération; mais si on le chauffe au contact de l'air, il

brûle en se transformant en acide sulfureux et acide arsénieux. Le chlore le transforme en chrome d'arsenic et chlorure de soufre; l'acide azotique et l'eau régale le changent en un mélange d'acide sulfurique et d'acide arsénique. Il se dissont dans les sulfures alcalins avec lesquels il forme des sulfosels bien définis; l'ammoniaque le dissout également en donnant une dissolution incolore qui par une évaporation lente abandonne le sulfure avec ses propriétés primitives. L'eau n'a pas d'action sur lui à la température ordinaire, mais si on le fait bouillir avec ce liquide, il se décompose peu à peu en acide arsénieux hydrogène sulfuré.

On le prépare, à l'état de pureté, en chauffant ensemble un mélange de 1 équivalent d'arsenic métallique et 3 équivalents de soufre, ou en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'acide arsénieux acidulée par l'acide chlorhydrique. Mais dans les arts, on se contente de chauffer ensemble un mélange d'acide arsénieux et de soufre pulvérisés; c'est pour cette raison qu'il renferme une si forte proportion d'acide arsénieux qui n'est pas entré dans la réaction.

Son usage principal est la préparation des pâtes épilatoires employées dans la chamoiserie, etc.

Arsénite de potasse. — Nous avons vu que l'acide arsénieux se combine avec les bases : la seule combinaison employée en médecine consiste en une simple dissolution d'acide arsénieux dans le carbonate de potasse, additionnée d'un peu d'alcool de mélisse, et connue en thérapeutique sous le nom de *liqueur de Fowler*. Cette solution se reconnaîtra facilement par les caractères suivants : elle présente l'odeur de l'alcool de mélisse; sa réaction est alcaline; sa-

turée par l'acide chlorhydrique, elle précipite en jaune par l'hydrogène sulfuré.

Arséniate de potasse, sel arsenical de Macquer. — L'acide arsénique se combine en plusieurs proportions avec les alcalis, et forme avec eux des composés analogues aux phosphates. Mais le seul de ces sels employé en médecine est l'arséniate acide $KO, 2HO, AsO^5$. Ce sel cristallise en prismes à quatre pans, terminés par des pyramides à quatre faces, ce qui permet de l'obtenir avec une composition fixe. Il présente une réaction acide prononcée; il renferme 63,88 d'acide arsénique p. 100, ce qui représente 41,66 d'arsenic métallique. Les caractères qui le feront facilement reconnaître sont les suivants : sa solution précipite le nitrate d'argent en rouge brique, et si on la fait bouillir avec un excès d'acide sulfureux, elle précipite en jaune par l'hydrogène sulfuré.

Arséniate de soude $2MaO, HO, AsO^5 + 14HO$. — Ce sel, d'une cristallisation facile, présente une réaction alcaline qui le différencie de suite du précédent; il renferme aussi moins d'acide arsénique, comme l'indique sa formule; il n'en contient que 36,85 p. 100, qui représentent 23,03 p. 100 d'arsenic métallique.

Outre l'emploi médical de ces arséniates, leur usage est maintenant très-répandu comme mordant dans la fabrication des toiles peintes.

L'acide arsénieux combiné avec l'oxyde de cuivre ou l'acétate basique de cuivre, constitue les verts arsenicaux employés dans la teinture des papiers, des étoffes et des fleurs artificielles, et qui sont trop souvent la cause d'empoisonnements accidentels. Ce sont souvent les verts de Scheele, de Schweinfurt et le vert anglais.

Vert de Scheele. — Ce composé, d'un vert un peu terne, n'est qu'un arsénite de cuivre hydraté ; il est soluble dans la potasse ou la soude, en donnant une liqueur bleue qui laisse déposer, au bout de quelque temps, un précipité rouge de protoxyde de cuivre, réaction qui s'obtient immédiatement par l'action de la chaleur.

Le *vert de Schweinfurt* est une combinaison d'acide arsénieux avec l'acétate de cuivre basique; sa formule se rapproche assez de la suivante ($CuO,C^4 H^3O^3$), $CuO\ AsO^3$. Il se distingue du précédent parce qu'il fournit de l'acide acétique par sa distillation avec l'acide sulfurique. Cette matière, d'un très-beau vert, remplace aujourd'hui à peu près complétement le vert de Scheele dans l'industrie. Elle est aussi, malheureusement, employée pour colorer les bonbons et les papiers qui leur servent d'enveloppes. Tous ces composés sont toxiques au plus haut degré et par l'acide arsénieux et par le cuivre qui entre dans leur composition. On les distingue facilement des autres matières colorantes vertes par l'odeur alliacée qu'ils répandent quand on les projette sur un charbon incandescent. Un moyen facile et expéditif de reconnaître la présence du cuivre et de l'arsenic dans ces composés, consiste à les traiter par une dissolution étendue et récente de sulfhydrate d'ammoniaque qui produit immédiatement du sulfure noir de cuivre, insoluble dans la liqueur, et du sulfoarsénite d'ammoniaque soluble; la liqueur filtrée, est partagée en deux parties; l'une est saturée par l'acide chlorhydrique qui précipite du sulfure jaune d'arsenic; l'autre portion est évaporée à siccité dans une capsule, le résidu est ensuite arrosé avec de l'acide azotique et évaporé de nouveau à sec à une douce chaleur. Ce dernier

résidu, consistant en acide arsénique donne la couleur rouge brique caractéristique avec un peu de solution de nitrate d'argent. Quant au précipité noir insoluble, il suffira de le traiter par l'acide azotique bouillant pour le transformer en sel de cuivre soluble dont on vérifiera les caractères chimiques.

J'ajouterai aux caractères que je viens d'énumérer que tous les composés arsenicaux décrits plus haut ont un caractère commun : c'est que, chauffés dans un petit tube fermé par un bout, après les avoir mélangés avec du carbonate de potasse sec et du charbon en poudre fine, ils fournissent tous de l'arsenic métallique qui se sublime en formant un anneau métallique qui doit posséder les caractères qui seront décrits plus loin.

RECHERCHE DE L'ARSENIC DANS LES VISCÈRES OU LES AUTRES MATIÈRES QUI AURONT ÉTÉ SOUMISES A L'EXAMEN DE L'EXPERT.

OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES.

Les matières que la justice confie à l'expert sont variables dans leur nature. Si la victime de l'empoisonnement n'a pas succombé, l'expert n'aura guère affaire qu'à des produits de vomissement, matières alimentaires (vin, bouillon, lait, etc.), qu'à des solutions, ou enfin à des poudres pouvant renfermer le principe toxique.

Si, au contraire, la victime a succombé, l'expert, outre les matières ci-dessus énoncées, recevra certainement les principaux organes extraits du cadavre soit avant, soit après l'inhumation.

La première opération à laquelle l'expert doit se livrer, c'est l'examen attentif des matières qui ont été soumises à son examen. Si l'on a affaire à des liquides, comme ceux énoncés plus haut, ce premier examen se portera sur les dépôts qui pourront exister au fond des vases qui les renferment, car la majeure partie des substances arsénicales que nous avons passées en revue, comme acide arsenieux, sulfures d'arsenic et verts arsenicaux, sont plus lourdes et gagnent rapidement le fond des liquides dans lesquels ils pouvaient être en suspension, pour peu qu'ils soient restés en repos.

L'examen des organes extraits du cadavre se fera de la manière suivante : On commence par ouvrir l'estomac,

après avoir recueilli dans un vase les matières liquides ou semi-liquides qu'il renferme, puis on l'étale sur une assiette de porcelaine propre, la surface interne de l'organe étant placée en dessus ; on examine ensuite cette surface à l'œil nu ou à l'aide d'une loupe, particulièrement les plicatures de la membrane muqueuse. Si l'on découvre quelque matière pulvérulente ou quelques petits fragments suspects, on les enlève en s'aidant d'une petite pince ou d'un scalpel.

Ce premier examen est de la plus grande importance, car si l'expert est assez heureux pour découvrir la nature du principe toxique qui a servi à commettre le crime, il rendra la tâche des magistrats plus facile; aussi ne doit-il négliger aucune précaution pour arriver à ce but.

Les matières suspectes rencontrées, soit dans les organes, soit dans les liquides confiés à l'expert, seront l'objet d'un premier examen sommaire, pour constater leur nature arsenicale ou non, il consiste à projeter une petite portion de la matière sur un charbon rouge. Si la substance est arsenicale, il se dégagera de légères fumées blanches, répandant une odeur alliacée. Mais cette seule expérience est loin de suffire pour conclure à la présence d'un composé arsenical. En effet, on rencontre quelquefois, surtout dans les intestins, des petits corps blancs arrondis qui, soumis à l'action de la chaleur, répandent une odeur alliacée ce qui les a fait prendre par des experts pour de l'acide arsénieux, tandis qu'ils n'étaient en réalité qu'une espèce de matière grasse particulière. Pour arriver à cette conclusion, il faut avoir isolé l'arsenic métallique et avoir vérifié sur lui les principales propriétés de ce corps. C'est ce qui sera traité dans la troisième partie de ce travail.

SÉPARATION DE L'ARSENIC DES MATIÈRES ORGANIQUES.

Si ces premières recherches de l'expert ont été infructueuses, il ne lui reste plus qu'à se débarrasser de la matière organique pour en isoler le principe toxique.

Pendant longtemps, cette séparation du principe toxique de la matière organique s'est opérée par voie de dissolution aqueuse de la manière suivante :

Introduisez, disent les anciens traités de toxicologie, les matières liquides et solides (celles-ci étant préalablement divisées) dans un grand matras et si la quantité de liquide est insuffisante, ajoutez-y la quantité d'eau nécessaire; faites bouillir au bain de sable pendant une heure environ; laissez refroidir; séparez la graisse qui vient surnager; passez à travers un filtre préalablement mouillé, et lorsque la filtration est terminée, ce qui n'a lieu quelquefois qu'au bout de six, douze, vingt-quatre et quarante-huit heures, selon la viscosité des liqueurs, versez environ 120 à 150 grammes d'eau distillée sur les matières restées sur le filtre; réunissez les liqueurs, évaporez-les au bain de sable à un petit volume, puis jusqu'à siccité, dans une capsule plus petite et au bain-marie; délayez le résidu dans 60 à 100 grammes d'eau distillée; faites bouillir au bain de sable quelques minutes, laissez refroidir, passez à travers un filtre mouillé; acidulez les liqueurs filtrées avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et si elles se troublent, filtrez de nouveau; versez-y un excès d'hydrogène sulfuré, ou mieux, faites passer au travers, et pendant vingt à trente minutes un courant de ce gaz. La liqueur, qui était légèrement brune, s'éclaircit d'abord, devient en-

suite jaune serin et se trouble, si elle contient de l'acide arsénieux. Afin d'accéler la formation du sulfure d'arsenic, on fait bouillir les liqueurs, ou mieux, on les abandonne à elles-mêmes jusqu'à ce que le précipité soit bien formé, ce qui n'a lieu, le plus souvent, qu'au bout de six, douze, vingt-quatre, quarante-huit heures et plus, ou lorsque l'excès d'acide sulfhydrique s'est complétement dégagé, le sulfure d'arsenic étant soluble dans cet acide. On décante, on jette le précipité sur un petit filtre mouillé ; on lave le résidu sur le filtre, d'abord à l'eau distillée, puis, et après avoir changé de récipient, avec de l'eau distillée additionnée d'ammoniaque, dans le but de dissoudre le sulfate d'arsenic et de le séparer du soufre ou des matières organiques qui se sont déposées avec lui. On repasse plusieurs fois la liqueur ammoniacale sur le filtre, et l'on évapore à siccité, en la versant portions par portions, dans une petite capsule chauffée au bain de sable, afin de rassembler le sulfure au fond de la capsule. On délaye ce résidu dans quelques gouttes de soluté de potasse, pour le détacher, et on le mêle avec du flux noir. Après avoir desséché le mélange, on l'introduit dans un tube à réduction avec les matières propres à en opérer la réduction.

A ce simple traitement par l'eau, Valentin Rose et Christison ont proposé de substituer le traitement par les alcalis comme étant plus efficace. Cette méthode consistait : à introduire les substances solides ou liquides (les solides préalablement divisées) dans une capsule ou un matras ; à les faire bouillir, pendant une demi-heure, avec suffisante quantité d'eau distillée et quelques fragments de potasse pure ; passer le liquide à travers un linge, reprendre le résidu par l'eau ; réunir les liqueurs et les porter à l'ébulli-

tion ; puis pour les débarrasser des matières organiques y ajouter goutte à goutte de l'acide azotique, chlorhydrique, ou acétique (purs bien entendu), jusqu'à ce qu'elles deviennent transparentes et légèrement jaunâtres ; laisser refroidir ; filtrer sur un filtre mouillé pour séparer les graisses et saturer la majeure partie de l'acide ajouté par du carbonate de potasse pur ; après avoir porté à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique, ces chimistes au lieu de précipiter l'arsenic à l'état de sulfure à l'aide de l'hydrogène sulfuré, le précipitaient à l'état d'arsénite de chaux : pour cela, ils ajoutaient à la liqueur de l'eau de chaux bien limpide, jusqu'à ce qu'il ne se formât plus de dépôt dont ils favorisaient la formation par une ébullition de quelques instants. Le précipité recueilli sur un filtre et convenablement lavé était mêlé avec trois parties de charbon et un peu d'acide borique fondu et pulvérisé et chauffé au rouge pour en extraire l'arsenic.

Mais on a bien vite reconnu l'inconvénient de ces divers moyens, tant sous le rapport de leur pratique que sous celui de leur efficacité. En effet, aucun des procédés proposés jusque-là ne permettait de parvenir à éliminer complétement la matière organique qui est un obstacle constant à toutes les réactions chimiques nécessaires pour bien caractériser l'arsenic.

Ce n'est que vers 1817 que Rapp fit connaître la nécessité absolue de se débarrasser complétement de la matière organique et donna, pour arriver à ce but, un procédé auquel est attaché son nom. Depuis cette époque, on a apporté diverses modifications au procédé primitif de Rapp, puis on en a imaginé d'autres qui tous ont eu pour but de détruire la matière organique en perdant le moins possible

de la matière toxique; ces procédés sont les suivants :

1° Destruction des matières organiques par le nitrate de potasse.

2° *Id.* par l'acide azotique.

3° *Id.* par l'acide sulfurique.

4° *Id.* par le chlore.

5° *Id.* par l'eau régale.

6° *Id.* par l'acide chlorhyque libre ou naissant.

Tels sont les divers moyens de destruction de la matière organique que nous allons passer en revue, avec les différentes modifications qui ont été apportées à chacun de ces moyens.

DESTRUCTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE PAR LE NITRATE DE POTASSE.

La destruction des matières organiques à l'aide du nitrate de potasse a été proposée pour la première fois par Rapp en 1817. Ce procédé consistait à faire fondre, à l'aide de la chaleur, du nitrate de potasse dans un ballon et à y projeter, par petits fragments, la matière suspecte desséchée. La combustion terminée, le produit obtenu était dissous dans l'eau, puis saturé par l'acide azotique, et enfin traité par l'hydrogène sulfuré qui séparait l'arsenic à l'état de sulfure jaune.

Méthode d'Orfila. — Orfila, persuadé que ce procédé faisait perdre une certaine quantité de la matière toxique, l'a modifié d'une manière très-heureuse, en enveloppant toute la matière organique par le nitrate de potasse qui doit réagir sur elle : pour cela, il a proposé de couper en

très-petites parties les organes suspects, tels que le foie, la rate, etc., encore humides ; d'introduire cette sorte de hachis dans une capsule de porcelaine avec 10 centigr. de potasse pure, avec 400, 500, 600 ou 700 grammes d'eau distillée, suivant la masse de la matière, et le double de son poids de nitrate de potasse cristallisé et pur. On évapore ensuite à une douce chaleur qui ne doit pas dépasser 100 degrés, en ayant soin d'agiter de temps en temps; quand la masse est devenue épaisse, on l'agite, sans cesse en tous sens, avec une spatule de bois ou de porcelaine, afin de mêler intimement l'azotate de potasse avec la matière organique, jusqu'à ce que la dessiccation soit complète. Le mélange obtenu est soumis à la déflagration dans un creuset de Hesse neuf. A cet effet, le creuset étant porté au rouge obscur à l'aide des charbons, on y projette, par pincées successives, le mélange de nitre et de matière animale, en ayant soin de n'ajouter la seconde pincée qu'après la déflagration complète de la première. Si la quantité de nitre est suffisante, le produit de la combustion sera blanc ou à peu près, quelquefois jaune verdâtre, mais il doit être exempt de parties charbonneuses ; s'il en était ainsi, il faudrait ajouter au mélange une plus grande quantité de nitre, et cela jusqu'à ce que la matière charbonneuse ait disparu. Quand toute la masse a été ainsi brûlée, on coule le produit fondu dans une capsule de porcelaine qu'on a eu soin de porter à une température voisine du rouge, afin qu'elle ne soit pas brisée par le contact de la matière en fusion. Le creuset lui-même, est d'abord lavé à l'extérieur avec l'eau distillée pour en détacher les cendres adhérentes, puis mis à bouillir dans de nouvelle eau distillée, afin d'en détacher toute la matière

saline; cette solution sert à dissoudre la masse saline recueillie dans la capsule. Cette dissolution est ensuite traitée par l'acide sulfurique pur que l'on ajoute, peu à peu, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence due à la décomposition des azotites et carbonates formés par la combustion. Il est bon de n'ajouter l'acide sulfurique qu'après l'avoir étendu préalablement de 1 à 2 volumes d'eau, afin d'éviter les projections qui auraient inévitablement lieu si on l'employait concentré.

D'après les expériences d'Orfila, il faut environ 86 grammes d'acide sulfurique pour saturer le produit de la combustion de 100 grammes de foie et de 200 grammes de nitrate de potasse.

On voit qu'Orfila, au lieu de saturer le produit de la combustion par l'acide nitrique, opère cette saturation par l'acide sulfurique. Cela tient à ce qu'à l'époque où le savant doyen de la Faculté de Médecine de Paris a employé cette méthode, un nouveau moyen d'isoler l'arsenic venait d'être connu, je veux parler de l'appareil de Marsh.

Or, comme on ne peut se servir de cet appareil pour extraire l'arsenic des liquides qui renferment de l'acide azotique, il devenait très-important de priver complétement le produit de la combustion de toute trace de vapeur nitreuse. Aussi recommande-t-il d'avoir le plus grand soin d'opérer cette élimination des vapeurs nitreuses en évaporant la masse saturée, jusqu'à ce que devenant épaisse, elle ne laisse plus dégager de vapeur nitreuse sensible à l'odorat. Quand on est arrivé à ce résultat, le produit est dissous à chaud dans l'eau distillée, et bientôt la majeure partie du sulfate de potasse formé cristallise; toute cette masse cris-

talline est alors jetée sur un filtre et lavée à l'eau distillée qui dissout, outre du sulfate de potasse, la majeure partie de l'acide arsénique; enfin pour enlever les dernières portions de cet acide, on continue les lavages avec l'alcool concentré dans lequel l'acide arsénique est très-soluble. La solution alcoolique est évaporée à siccité au bain-marie, et son résidu redissous dans l'eau est réuni au produit du lavage à l'eau distillée pour être traité ultérieurement par l'appareil de Marsh.

Si au lieu de matières solides on avait à traiter des matières liquides ou semi-liquides, il suffirait d'y ajouter le nitre et d'évaporer le mélange à siccité pour obtenir la masse, qui sera ensuite déflagrée et traitée comme il vient d'être dit.

On a reproché à ce procédé de présenter, à peu de chose près, les mêmes chances de perte que celui de Rapp; de donner une trop grande quantité de sulfate de potasse, et enfin, inconvénient plus grave, d'exposer à perdre la matière soumise à l'examen de l'expert par la déflagration qui survient quelquefois au moment où le mélange de nitre et de matière organique commence à se dessécher. Pour ce qui regarde ce dernier accident, il est facile de l'éviter par une application bien entendue de la chaleur. Quant aux causes de perte du principe toxique, M. Filhol admet que la principale, c'est la présence des chlorures alcalins dans le nitre employé. On conçoit aisément, en effet, qu'au moment de la saturation par l'acide sulfurique, les chlorures existants dans le nitre seront décomposés et pourront produire du chlorure d'arsenic volatil, et par conséquent facile à entraîner. Suivant ce chimiste, aucun des procédés présentés jusque-là, ne donne d'aussi beaux ré-

sultats, sous le rapport de la destruction complète de la matière organique et de la netteté des réactions, et les pertes sont à peine sensibles si on emploie du nitre bien exempt de chlorures. Mais nous verrons plus loin que l'avis de M. Filhol n'est pas partagé par tous les chimistes, notamment par MM. Malaguti et Sarzeau, qui ont démontré par l'expérience que le procédé du nitre, tel que l'a décrit Orfila, fait perdre les 3/5 approximativement du toxique existant dans la matière soumise à l'expérience.

Méthode de MM. Chevallier et Fordoz et Gélis. — C'est pour cette raison que M. Chevallier et après lui MM. Fordoz et Gélis, ont cherché à mettre la matière animale en contact plus intime avec l'agent comburant tout en réduisant beaucoup sa quantité employée. Dans ce but, ces chimistes ont proposé de dissoudre à chaud la matière organique dans une dissolution de potasse pure à la dose de 10 à 15 pour 100 de matière animale, suivant sa nature ; la dissolution étant opérée, de saturer l'alcali par l'acide azotique pur qui sépare une forte proportion de matière organique qu'on élimine par la filtration ; d'évaporer, à siccité et à une douce chaleur, la liqueur dans laquelle reste le principe arsenical; le résidu de cette évaporation, d'un blanc jaunâtre, qui se détache facilement de la capsule, est ensuite incinéré en le projetant, par petites portions, dans un creuset de terre neuf et modérément chauffé. Le produit de l'incinération est ensuite repris par l'eau, puis traité par l'acide sulfurique, comme il a été dit plus haut, pour en chasser tout l'acide azotique.

Dans le cas ou la matière animale serait difficilement soluble dans la potasse, ce qui nécessiterait l'emploi d'une forte quantité de cet agent, les auteurs conseillent de sa-

turer l'alcali par un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique ce qui permet d'obtenir une moins grande quantité d'azotate de potasse; de plus, le chlorure de potassium formé facilitera l'incinération en empêchant que la déflagration soit trop vive.

Je ferai observer que si, suivant M. Filhol, la présence des chlorures est la principale cause de perte du principe toxique, cette modification n'est pas heureuse puisqu'elle introduit dans la masse une grande quantité de chlorure de potassium. Ensuite quant au procédé en luimême, je dirai qu'il n'est pas prouvé que la matière organique, que les acides précipitent de la solution alcaline, soit exempte de principe arsenical; Otto a, en effet, démontré que quand on dissout dans les alcalis des matières animales renfermant du soufre. et qu'on sature cette solution par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité de protéine et de sulfure d'arsenic.

Méthode de M. Devergie. — Je décrirai encore un dernier mode de destruction de la matière organique par le nitre, car il a été vanté par quelques toxicologistes : c'est le procédé de M. Devergie, le voici tel que l'a décrit son auteur : « Desséchez modérément la matière animale à examiner, notez-en le poids, introduisez-la dans une capsule de porcelaine, ajoutez-y un peu d'eau, portez à l'ébullition et mettez quelques fragments de potasse à l'alcool ajouté successivement et dans la proportion seulement nécessaire pour opérer la dissolution de la manière animale. Cette opération terminée, prenez un poids de nitrate de chaux égal à celui de la matière animale; prenez aussi le quart de ce poids de chaux vive, mettez l'un et l'autre dans la dissolution potassique de la matière animale, et ajoutez-y

un peu d'eau pour que le mélange soit parfaitement homogène : dans cette opération, la chaux du nitrate de chaux est mise à nu par la potasse employée ; aussi la matière s'épaissit elle et devient-elle très-calcaire. Lorsqu'elle sera en consistance très-pâteuse et parfaitement homogène, faites sécher en l'agitant et en la détachant successivement, et autant que possible, des parois du vase, de manière que les portions desséchées représentent autant de petits grumeaux. Lorsque le tout est à l'état de poudre grossière, on élève la température de la capsule. Bientôt le mélange commence à brunir ; on l'abandonne à lui-même ; et, par une combustion très-lente et successive, la masse prend un aspect charbonneux. Dans quelques circonstances, une combustion s'opère avec plus ou moins d'activité et même avec flammes ; alors, au lieu d'un résidu charbonneux, on a une matière blanche et calcaire, mêlée çà et là de charbon. On obtient une combustion lente et très-favorable en prenant un charbon en pleine ignition, le plaçant au-dessus de l'un des points de la circonférence de la capsule et dans son intérieur, de manière à faire prendre feu à la portion de la matière chauffée ; la combustion se communique bientôt de proche en proche et spontanément, en sorte qu'elle donne lieu à un excellent produit ; on verse alors sur le résidu calcaire, et goutte à goutte, de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence. Cette opération doit être terminée à l'aide d'une douce chaleur, afin que l'on n'ajoute pas une trop grande quantité d'acide ; il faut aussi étendre le mélange d'eau, afin de mieux constater l'effervescence. Quand la dissolution des matières calcaires est complète, on a une liqueur noircie par le charbon, que l'on filtre et qui fournit un liquide

limpide, le plus souvent incolore, quelquefois légèrement ambré : c'est cette liqueur qu'on introduit dans l'appareil de Marsh, en s'assurant qu'elle n'est pas trop acide, ce que l'on reconnaît en en mettant une portion dans cet appareil, etc., etc. »

Les avantages qu'on a attribués à ce procédé sont : que la masse ne déflagre pas violemment, comme avec le nitrate de potasse, en raison du mélange d'une assez forte proportion de chaux avec le nitrate de potasse formé ; qu'il n'y a pas à craindre la présence de l'acide azotique ou de produits nitreux. Mais je crois que s'il y a avantage sous ces rapports, il présente des inconvénients plus graves que celui d'Orfila. En effet, on a vu que la matière comburée est toujours mélangée d'une assez forte quantité de charbon ; or on sait que cet agent réduit à l'état métallique tous les composés arsenicaux chauffés avec un alcali ; ce qui est ici le cas. De plus, la masse énorme de matière obtenue exige l'emploi d'une assez grande quantité d'acide chlorhydrique ; de sorte que, outre l'inconvénient de l'emploi de cet acide dans l'appareil de Marsh, à cause de la production du chlorure de zinc volatil, et qui peut être entraîné, il en est une autre, c'est la nécessité d'employer un appareil de grande dimension pour qu'il puisse renfermer tout le liquide sur lequel on doit opérer.

DESTRUCTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE PAR L'ACIDE AZOTIQUE.

L'emploi de l'acide azotique pour extraire l'arsenic des substances animales suspectes a d'abord été proposé par

Rolof et Fischer : ces auteurs se bornaient à faire bouillir les matières dans l'acide azotique pendant un certain temps, mais sans arriver à la destruction complète, puis ils saturaient l'acide par la potasse et recherchaient le toxique dans les liqueurs obtenues. Plus tard, Thénard proposa de traiter ces matières par l'acide azotique bouillant, puis par l'eau, de filtrer la liqueur, de la faire évaporer et d'incinérer par le nitrate de potasse le produit de cette évaporation.

Enfin, en 1839, Orfila proposa de détruire complétement, c'est-à-dire de transformer la matière organique en matière carbonisée, sèche et friable, par l'acide azotique.

Procédé d'Orfila. — Le procédé primitif d'Orfila consistait à traiter la matière animale desséchée par trois fois son poids d'acide azotique bouillant, et de continuer l'action du feu jusqu'à ce que la matière se carbonise en produisant un champignon de charbon très-poreux et friable. Mais il arrivait souvent, que vers la fin de l'opération, la matière prenait violemment feu, sans qu'on fût maître de l'éviter. Cet inconvénient a été cause des nombreuses critiques dont ce procédé a été l'objet et de son peu de succès auprès des chimistes de l'époque. Cependant M. Filhol, persuadé qu'il était le meilleur et le plus expéditif, a voulu le rendre plus pratique en le modifiant de manière que la déflagration fût rendue impossible; il y est arrivé par l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique à l'acide azotique employé.

Procédé de M. Filhol. — Voici la description du procédé ainsi modifié : on met dans une capsule de porcelaine l'acide azotique additionné d'acide sulfurique dans la proportion de 12 à 15 gouttes pour 100 grammes d'acide

azotique, l'acide étant porté à une douce chaleur; on y ajoute peu à peu et à des intervalles d'une minute environ, trois ou quatre fragments de la matière animale desséchée; il se dégage bientôt des vapeurs d'acide hypoazotique, la liqueur entre en ébullition, et la matière animale ne tarde pas à se dissoudre. On attend que cette solution soit opérée pour ajouter une nouvelle quantité de matière; on évite ainsi la production d'une trop grande quantité de mousse, ce qui aurait lieu, si on ajoutait à la fois une trop grande quantité de matière, et dont l'inconvénient serait de faire déborder le liquide et le répandre au dehors. Dès que la liqueur, qui d'abord était d'un jaune clair, puis orangée, aura acquis une couleur rouge foncé, on peut s'attendre à la voir se carboniser sur les bords où la matière a commencé à se dessécher; en ce moment il ne tarde pas à se dégager des vapeurs blanches très-intenses, en même temps que la masse achève de se carboniser complétement. Arrivé à ce terme, on continue à chauffer ce charbon à une douce chaleur, en l'agitant, afin de volatiliser une certaine quantité d'huile empyreumatique. Le charbon étant refroidi, on l'écrase dans la capsule même où il s'est produit; on l'humecte avec 1 ou 2 grammes d'eau régale, puis on le chauffe jusqu'à ce qu'il soit sec. Ce traitement a pour but de transformer en acide sulfurique l'acide sulfureux qui a pu se produire par l'action du charbon sur l'acide sulfurique employé. Le charbon étant refroidi est pulvérisé, est mis à bouillir pendant 15 ou 20 minutes dans 150 à 200 grammes d'eau distillée afin de dissoudre l'acide arsénique résultant de l'acide azotique sur l'acide arsénieux qui pouvait exister dans la matière suspecte. La quantité d'acide azotique nécessaire pour ar-

river à cette carbonisation de la matière animale est assez considérable ; elle n'est pas moins de trois fois le poids de la matière organique desséchée. C'est cette énorme quantité d'acide employée, avec la crainte de nouvelles déflagrations, qui ont été la cause du peu de faveur dont ce procédé a joui et jouit encore auprès des chimistes. Suivant M. Filhol, il présente trois avantages importants : Celui d'être d'une exécution simple et facile ; celui de n'exiger que peu de temps pour la carbonisation et enfin de ne présenter aucune cause appréciable de perte. Mais je dois ajouter que l'Académie des sciences, au jugement de laquelle ce procédé a été soumis, a déclaré que « si ce procédé pouvait donner de bons résultats, entre des mains exercées, il ne présentait pas cependant toutes les garanties de sûreté du procédé de carbonisation par l'acide sulfurique » dont nous allons nous occuper.

CARBONISATION DES MATIÈRES ORGANIQUES PAR L'ACIDE SULFURIQUE.

C'est à M. Barse qu'on doit attribuer la première idée de détruire les matières organiques par l'acide sulfurique, puisqu'il proposa, dès 1840, ce mode de destruction à la société de pharmacie de Paris ; on a pourtant l'habitude de l'attribuer à MM. Flandin et Danger, qui cependant ne le présentèrent à l'Institut qu'en 1841.

Cette carbonisation s'opère de la manière suivante : la matière animale sur laquelle on doit opérer, doit d'abord être divisée en morceaux ténus à l'aide de ciseaux propres ou de tout autre instrument. Les liquides ou déjections

qui peuvent accompagner les viscères, sont concentrés par l'évaporation jusqu'à consistance d'extrait mou. Toutes ces matières sont introduites dans une capsule de porcelaine neuve et additionnées du quart ou du sixième de leur poids d'acide sulfurique pur et concentré à 66 degrés. La capsule est ensuite placée sur un fourneau et chauffée à l'aide d'une chaleur ménagée et bien répartie sous son fond. La matière animale entre bientôt en dissolution et se transforme en une espèce de cambouis noir et demi-liquide qu'il faut remuer continuellement jusqu'à ce que la masse, de plus en plus consistante, soit enfin convertie en un charbon sec et friable. La capsule est alors retirée du feu, et, quand elle est refroidie, on pulvérise, dans la capsule même, le charbon obtenu à l'aide d'un pilon de verre ou de porcelaine vernissée, puis on l'humecte avec une petite quantité d'acide azotique pur et concentré ou mieux avec un peu d'eau régale formée de trois parties d'acide azotique et d'une partie d'acide chlorhydrique; cette opération a pour but de détruire l'acide sulfureux produit pendant la carbonisation et de faire passer l'acide arsénieux ou l'arsenic métallique, qui aurait pu se produire à l'état d'acide arsénique très-soluble. On évapore de nouveau à siccité, à l'aide d'une douce chaleur, pour chasser tout l'acide nitrique. Le charbon obtenu est ensuite traité par l'eau distillée par une ébullition de quelques instants pour dissoudre le composé arsenical soluble. Si la carbonisation a été bien opérée, la liqueur filtrée est limpide et incolore; dans cet état elle est très-propre à être introduite dans l'appareil de Marsh pour en extraire l'arsenic.

Tel est le procédé de MM. Danger et Flandin recommandé officiellement par l'Académie des sciences comme

supérieur à tous ceux connus. Il présente en effet de grands avantages sur le procédé qui repose sur l'emploi de l'acide azotique ; on est plus maître de l'opération dans laquelle il n'y a pas à craindre de déflagration, et, considération assez importante, on emploie des quantités beaucoup moins grandes de réactif.

On a cependant reproché à ce procédé de laisser perdre une portion de l'arsenic pour deux causes : 1° L'ébullition de la masse épaissie peut projeter une portion de la matière hors de la capsule, ce qui peut être facilement évité par une agitation continue ; 2° l'acide sulfurique en réagissant sur la petite quantité de chlorures alcalins existants dans la matière animale, peut entraîner, à l'état de chlorure d'arsenic volatil, une autre quantité du toxique cherché.

Mais ces deux inconvénients peuvent être évités à la fois, en substituant, à l'emploi de la capsule, celui d'une cornue munie d'un récipient bien refroidi. On opère, comme il a été décrit plus haut, en ayant seulement besoin de placer la cornue sur un bain de sable et de continuer l'action de la chaleur jusqu'à ce qu'il se dégage de la masse d'abondantes vapeurs d'acide sulfurique et que la matière charbonneuse soit devenue sèche et friable. Quand l'appareil est refroidi, on détache le charbon et on le traite, comme précédemment, par l'acide azotique ou l'eau régale. Quant au liquide, qui a dû se condenser dans le récipient, il est presque toujours coloré et troublé par la présence de matières graisseuses et empyreumatiques ; outre l'arsenic qu'il peut renfermer, il contient aussi beaucoup d'acide sulfureux, reconnaissable à son odeur, et une certaine quantité d'acide sulfurique. Pour rendre ce liquide propre

a y déceler l'arsenic par l'appareil de Marsh, on le traite par une petite quantité d'acide azotique qui détruit l'acide sulfureux et change l'acide arsénieux en acide arsénique, et on l'évapore à siccité à une douce chaleur; le résidu obtenu étant dissous dans une petite quantité d'eau est réuni à la dissolution obtenue par le lavage du charbon sulfurique.

Cette manière d'opérer n'a pas été non plus à l'abri des critiques: MM. Chevallier et Barse ont, les premiers, pensé à la formation possible de sulfure d'arsenic pendant cette carbonisation; M. Boisgiraud prétendit, plus tard, avoir vu une quantité notable de sulfure d'arsenic se sublimer dans le dôme de la cornue où s'opérait cette carbonisation. Cette idée a été reprise comme neuve, il y a dix ans par M. Blondelot. En 1857, le professeur de l'école de Nancy, procédant à l'autopsie de personnes qui avaient succombé, quelques jours auparavant, à l'action de l'acide arsénieux, remarqua dans les plis de l'estomac de petits fragments de cet acide qui avaient une couleur jaune à la surface. Il pensa que cette coloration était due à l'action de l'acide sulfhydrique sur l'acide arsénieux solide, et il se demanda si la méthode de carbonisation par l'acide sulfurique était propre à déceler l'arsenic ainsi transformé en sulfure, et si pendant cette opération, une portion de l'arsenic n'éprouverait pas la même métamorphose. On sait, en effet, que l'acide sulfurique, en même temps qu'il carbonise la matière organique, se trouve réduit en grande partie à l'état d'acide sulfureux. On peut donc admettre que sous l'influence de la chaleur, l'acide arsénieux, lui-même, tend à passer à l'état métallique : de ces deux ré-

ductions simultanées, il est facile de comprendre la formation du sulfure d'arsenic.

Pour résoudre cette question, M. Blondelot a lessivé par l'eau ammoniacale le charbon sulfurique de sa carbonisation, déjà épuisé du principe tonique par l'eau bouillante ; cette nouvelle liqueur, filtrée et évaporée dans une capsule, lui a laissé un résidu de *sulfure d'arsenic* qu'il a pu transformer en acide arsénique par l'action de l'acide azotique bouillant. Il a répété la même opération, avec un charbon sulfurique obtenu d'une matière animale à laquelle il avait ajouté de l'acide arsénieux, et le résultat a encore été le même. Il conclut de là qu'il est de la plus grande importance de ne pas laisser le sulfure d'arsenic dans le charbon ; qu'il est très-utile, au contraire, de l'extraire à l'aide de l'eau ammoniacale pour le transformer ensuite en acide arsénique au moyen de l'acide azotique, afin de l'ajouter à celui que l'eau a extrait du charbon.

Le fait annoncé par M. Blondelot intéressait donc la toxicologie au plus haut point, car il prouvait un certain degré d'imperfection dans le procédé recommandé par l'Académie des sciences, et qui, pour cela, est généralement employé dans la recherche de l'arsenic. Aussi l'Académie de médecine, à laquelle M. Blondelot a soumis ses observations, a-t-elle jugé nécessaire de soumettre son travail au jugement d'une commission composée de MM. Wurtz, Devergie et Poggiale. Le savant rapporteur de la commission, M. Poggiale, a institué une série d'expériences dans le but de constater d'abord la formation du sulfure d'arsenic, puis de doser ce sulfure ; et enfin de doser la perte d'arsenic obtenue en opérant la carbonisation, soit dans une capsule, soit dans une cornue. Dans ces expé-

riences, M. Poggiale dit avoir obtenu par le lavage avec l'eau ammoniacale, du charbon sulfurique, épuisé préalablement par l'eau bouillante, une dissolution qui, saturée par l'acide chlorhydrique, lui a donné un *précipité jaune de sulfure d'arsenic;* ce qui confirmerait les faits avancés par M. Blondelot.

M. Poggiale réunit dans le tableau suivant le résultat de cinq de ses expériences :

	Acide arsénieux dissous par l'eau bouillante.	Acide arsénieux provenant de l'eau ammoniacale.	Perte.
1re expérience. . .	0,76	0,13	0,11
2e *id.* . . .	0,84	0,14	0,02
3e *id.* . . .	0,75	0,11	0,14
4e *id.* . . .	0,79	0,12	0,09
5e *id.* . . .	0,82	0,11	0,07

Ces expériences donnent en moyenne :

Acide arsénieux dissous par l'eau bouillante. . . .	0,79
Id. provenant de l'eau ammoniacale. .	0,12
Perte.	0,09
	1,00

Il ajoute qu'il est permis d'affirmer, d'après ses expériences, que dans la méthode de carbonisation généralement usitée on perd au moins 21 p. 100 du poids de l'acide arsénieux contenu dans la matière. Mais que cette perte est beaucoup plus considérable lorsque le charbon est fortement chauffé et qu'on opère dans une capsule, ainsi qu'il s'en est assuré, puisque six opérations faites dans une cornue ne lui ont donné qu'un perte de 8 p. 100 de l'acide arsénieux employé. Cette dernière allégation est en contradiction avec une expérience de M. Malagutti et Sarzeau, comme il sera dit plus loin.

Malgré l'inconvénient signalé par M. Blondelot, M. le rapporteur ne pense pas qu'il soit nécessaire d'abandonner le procédé de carbonisation par l'acide sulfurique qui présente de si grands avantages. Il rejette même le traitement du charbon par l'eau ammoniacale, proposé par M. Blondelot, comme présentant l'inconvénient d'augmenter le nombre des opérations et des réactifs employés à la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement. Au lieu de cela, il recommande de traiter le charbon sulfurique, à plusieurs reprises, par l'acide azotique concentré et bouillant afin de transformer tout le sulfure d'arsenic en acide arsénique; de l'épuiser ensuite par l'eau bouillante et d'évaporer à siccité la solution obtenue pour en chasser tout l'acide azotique. Ce moyen, dit M. le rapporteur, « beaucoup plus simple que celui de M. Blondelot, n'augmente pas le nombre des réactifs et il a fourni à la commission de l'Académie des résultats d'une grande exactitude. »

J'ai pensé, en me rappelant les propriétés générales des corps mis en présence dans la carbonisation par l'acide sulfurique, que les observations de M. Blondelot, confirmées par M. Poggiale, pouvaient bien n'être pas exactes et qu'elles provenaient d'une fausse interprétation des expériences de ces deux chimistes. Je me suis basé, pour cela, sur les faits suivants, bien connus : 1° Le sulfure d'arsenic est décomposé par l'acide sulfurique à l'aide de la chaleur en produisant de l'acide sulfureux et de l'acide arsénieux selon l'égalité : $As S^3 + 9 SO^3HO = Az O^3 + 12 SO^2 + 9 HO$. 2° Le pouvoir absorbant du charbon, non-seulement pour les matières organiques, mais encore pour les substances minérales.

Mais il fallait vérifier ces faits par des expériences : pour cela, j'ai déterminé la température à laquelle la réaction entre le sulfure d'arsenic et l'acide sulfurique se produit, et j'ai constaté, qu'avec l'acide concentré, elle commence déjà à + 100 degrés et qu'elle est terminée un peu au delà de + 130 degrés ; avec l'acide sulfurique étendu d'un peu d'eau, la réaction est un peu retardée, mais qu'elle se manifeste de la façon la plus nette au-dessous de + 140 degrés, par le dégagement d'acide sulfureux, et qu'elle devient d'autant plus active, que la température s'élève davantage.

D'après ce fait, il est bien difficile d'admettre que, pendant la carbonisation, l'acide sulfurique ne détruise pas le sulfure arsenical qui pourrait exister dans la matière animale, car pendant cette opération, la température arrive à un degré tel qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique ; à plus forte raison, est-on obligé de conclure, qu'il est difficile que ce sulfure d'arsenic prenne naissance, dans les conditions normales de cette opération.

Si on agite du charbon animal, parfaitement lavé à l'acide chlorhydrique, avec une dissolution étendue d'acide arsénieux, et qu'après l'avoir lavé, à l'eau distillée bouillante, jusqu'à ce qu'il ne cède plus à ce véhicule la plus petite trace d'arsenic, appréciable même à l'appareil de Marsh, on le lave ensuite avec l'eau ammoniacale, cette nouvelle liqueur renferme de l'acide arsénieux, non-seulement appréciable à l'appareil de Marsh, mais encore par l'hydrogène sulfuré. La même opération, répétée avec l'acide arsénique, fournit les mêmes résultats. Le charbon se comporte donc avec les acides arsénieux et arsénique comme avec les matières colorantes, et de même que ces dernières, on peut l'en séparer avec l'eau ammoniacale.

6

Je trouve enfin, dans un travail de MM. Malaguti et Sarzeau publié en 1852, une expérience qui me semble décisive en faveur de l'opinion que j'émets. Ces chimistes, après avoir préparé un charbon sulfurique avec du foie, exempt d'arsenic, ont broyé ce charbon et arrosé avec 25 grammes d'acide azotique renfermant 20 milligrammes d'acide arsénieux; puis ce charbon a été desséché comme dans les opérations ordinaires, et enfin épuisé par ébullition et lavages successifs à l'aide de l'eau distillée. Ils ont dosé l'arsenic ainsi extrait par l'eau, et ce dosage ne leur a donné que 0,00875 d'arsenic métallique, au lieu de 0,01515 qu'ils auraient dû obtenir. Et ce qu'il y a de curieux dans cette quantité d'arsenic ainsi obtenue, c'est qu'elle s'est trouvée être juste de 1 milligramme de plus que celle trouvée dans une opération de carbonisation en vase clos, ce qui est en complet désaccord avec l'assertion de M. Poggiale, et prouve que cette précaution n'est pas nécessaire. « Nous ne savons expliquer autrement ce résultat, disent les chimistes de Rennes, qu'en disant que le charbon a retenu toute la portion d'arsenic qui constitue la différence entre celui dont on l'a imprégné et celui qu'on a obtenu. » Ils ajoutent : « Dans cette expérience, sur laquelle nous appelons toute l'attention des experts, on ne saurait, pour expliquer la perte, invoquer la maladresse de l'opérateur, puisque l'acide arsénieux ne se trouvait pas mêlé à la matière animale lorsqu'on l'a carbonisée. »

Voilà certainement ce qu'aura observé M. Blondelot; seulement, le fait de la fixation des matières minérales par le charbon lui a échappé, et pour expliquer l'origine de la nouvelle quantité d'arsenic extraite du charbon par l'ammoniaque, il a été obligé d'admettre la transformation

de l'acide arsénieux en sulfure insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'ammoniaque.

Ce qui a pu faire croire à M. Blondelot, ainsi qu'au rapporteur de l'Académie, qu'ils ont réellement extrait du sulfure d'arsenic du charbon à l'aide de l'eau ammoniacale, c'est que, quand on traite par l'eau ammoniacale un charbon sulfurique quelconque provenant d'une matière arsenicale ou non, ce réactif dissout une certaine quantité de matière plus ou moins colorée, suivant l'état de carbonisation de la substance, et que, si l'on vient à saturer l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique, cette matière se précipite en simulant, quelquefois réellement, le sulfure jaune d'arsenic : ce précipité est, en effet, soluble dans l'ammoniaque et peut en être reprécipité par l'acide chlorhydrique; mais ce n'est en réalité qu'une matière analogue aux acides humiques, qui prennent toujours naissance par l'action de l'acide sulfurique sur les matières organiques.

Mais si M. Blondelot a donné une fausse interprétation des phénomènes, il n'en résulte pas moins que son observation présente un grand intérêt au point de vue de la recherche de l'arsenic, et qu'on doit en tenir compte, surtout dans les cas où la majeure partie du poison aurait été éliminée et qu'il n'en resterait plus que de faibles quantités. Il sera donc toujours nécessaire de terminer l'opération par le lavage du charbon par l'eau ammoniacale; d'évaporer à siccité la liqueur obtenue, et après avoir détruit par l'acide azotique la petite quantité de matière organique dissoute par l'ammoniaque, réunir le produit de ce traitement au lavage du charbon par l'eau distillée.

Je suis persuadé qu'en opérant ainsi, on ne rencontrera

plus les pertes du principe toxique qui ont été signalées par les différents auteurs.

DESTRUCTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE PAR LE CHLORE.

Chlore gazeux. — Le chlore gazeux a été proposé, il y a longtemps déjà, pour détruire la matière colorante des liquides; mais ce n'est qu'en 1843 que M. Jacquelain fit voir qu'il était un agent capable de détruire les matières organiques solides, sans présenter de causes appréciables de perte de la substance toxique.

Voici le mode d'opérer qu'il recommande : on coupe la chair musculaire ou les viscères en petits fragments et on les broie, dans un mortier de marbre, en y ajoutant, pour faciliter une division plus complète, du grès en poudre et préalablement lavé à l'acide chlorhydrique et puis calciné. La masse pultacée est délayée dans l'eau distillée, de manière à obtenir une bouillie claire dans laquelle on fait arriver, à la température ordinaire, un courant de chlore lavé, jusqu'à ce que la matière organique, qui reste en suspension, soit devenue aussi blanche que du caséum ; alors on ferme le vase et on abandonne le tout pendant vingt-quatre heures : après ce temps, on passe la liqueur à travers un linge, bien lavé à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique pur, et on filtre, s'il est besoin, pour obtenir une liqueur limpide et incolore dans laquelle on recherchera l'arsenic, soit à l'aide de l'hydrogène sulfuré, soit à l'aide de l'appareil de Marsh.

Cette méthode, qui paraît exempte de causes appréciables de pertes, a cependant été critiquée par MM. Malaguti

et Sarzeau : ces chimistes se sont assurés que la matière animale insoluble et d'apparence caleuse retient de l'arsenic que le chlore n'a pu faire entrer en dissolution ; la quantité du principe toxique ainsi retenue peut être évaluée au quart de celui que la matière animale contenait primitivement.

Eau régale. — Les inconvénients qui ont été signalés à chacun des procédés décrits ont suggéré à MM. Magaluti et Sarzeau l'idée d'employer, pour attaquer les matières organiques, un moyen qui ne donne ni matière charbonneuse ni matière animale insoluble ; ce moyen, ils l'ont trouvé dans l'emploi de l'eau régale. Voici leur mode d'opérer : la matière animale, divisée en petits morceaux, est d'abord desséchée à douce chaleur, jusqu'à ce que son poids soit diminué des deux tiers ; alors on introduit la matière sèche dans une cornue spacieuse, dans laquelle on verse ensuite un poids d'eau régale (faite avec une partie d'acide azotique et trois parties d'acide chlorhydrique) égal au poids de la matière fraîche. La cornue est ensuite placée sur un fourneau et l'on fait plonger son bec dans l'eau distillée. On met ensuite quelques charbons rouges sous la cornue, et dès que la réaction commence, on les retire. Une mousse abondante se forme et des vapeurs rutilantes se dégagent : lorsque la réaction commence à se ralentir, on chauffe assez pour l'entretenir calme et tranquille. Quand toute la matière animale organisée a disparu et qu'il ne reste plus que la graisse, on retire le feu et on laisse refroidir.

On verse alors la liqueur dans une capsule de porcelaine; on rince la cornue avec une partie de l'eau dans laquelle plongeait le bec de la cornue; l'autre partie sert à malaxer

la graisse que l'on sépare avec une grande facilité. Ces eaux de lavage sont concentrées au bain-marie, jusqu'à réduction d'un quart, puis mêlées à la liqueur acide. Le tout est ensuite introduit dans une cornue qui communique avec un récipient bien refroidi, lequel est terminé lui-même par un tube à trois boules contenant une petite quantité d'eau. On distille à feu modéré; et s'il se dégage des vapeurs nitreuses, on ne conservera que le produit qui se sera condensé après la cessation de cette vapeur. Lorsque le liquide de la cornue est réduit environ à un vingtième de son volume primitif, la distillation est terminée. On réunit l'eau du tube à boule à celle du récipient et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Si la liqueur était trop peu arsenicale pour produire immédiatement un précipité jaune, on la laisserait pendant quelques jours exposée à l'air, le dépôt de soufre qui se forme alors entraînera avec lui les plus petites traces de sulfure d'arsenic produit. On réunit le dépôt sur un petit filtre, on le lave d'abord à l'eau distillée, puis on le traite par l'eau ammoniacale qui dissout le sulfure arsenical. La liqueur ammoniacale est évaporée, et son résidu est traité par l'acide azotique pour le transformer en acide arsénique qui sera introduit dans l'appareil de Marsh.

Les chimistes de Rennes ont contrôlé la valeur de tous les procédés de destruction de la matière organique, publiés avant celui qu'ils ont proposé; et voici le résultat de cette comparaison : le procédé du nitre fait perdre environ les 3/5 de la matière toxique ; celui de l'acide azotique, les 2/5 ; celui de l'acide sulfurique, les 2/5 ; et celui du chlore, 1/3; et enfin celui de l'eau régale, 1/3.

Malgré les avantages incontestables de ce procédé, je

pense qu'on ne doit l'employer que dans des cas très-rares à cause de la longueur des manipulations et de la masse énorme de réactifs nécessaires. Le procédé de l'acide sulfurique avec le lavage du charbon par l'eau ammoniacale, ne présentera pas plus de chances de perte et sera d'une exécution plus facile.

Destruction par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. — M. Millon d'abord, et M. le docteur Abreu ensuite, ont proposé de détruire la matière organique par l'action du chlore naissant, produit au sein même de la matière organique en dissolution. Cette opération peut s'exécuter de la manière suivante : la matière est placée dans un ballon ou mieux dans une cornue tubulée munie d'un récipient, qu'on a soin de refroidir, et d'un appareil à trois boules contenant de l'eau distillée; on y ajoute deux fois son poids environ d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau; la tubulure de la cornue ayant été bouchée, on chauffe de manière à porter la masse à une légère ébullition, que l'on continue jusqu'à ce que la majeure partie de la matière organique ait été dissoute; alors on projette dans le liquide de la cornue du chlorate de potasse cristallisé et par pincées successives jusqu'à ce que la matière organique soit détruite. Cette addition du chlorate de potasse doit se faire à l'aide d'un tube assez large adapté au col de la cornue, et plongeant de quelques millimètres dans le liquide; après chaque addition de chlorate, le tube est fermé jusqu'à ce que la production des gaz au sein du liquide étant terminée, on puisse ajouter une nouvelle quantité de chlorate. L'opération terminée, on expose toutes les liqueurs réunies à une douce chaleur pour en chasser tout le chlore; puis après filtration, pour

en séparer les matières grasses, on sature par l'hydrogène sulfuré qui précipite à la longue ou à l'aide de l'ébullition, le composé arsenical à l'état de sulfure. Ce dernier sera ensuite transformé, comme il a été dit, en acide arsénique pour être introduit dans l'appareil de Marsh.

Ce procédé ressemble assez à celui de l'eau régale et présente sur lui, suivant moi, l'avantage d'être plus expéditif.

Séparation du principe arsenical de matières organiques au moyen de l'acide chlorhydrique naissant ou libre.

Deux méthodes d'extraction de l'arsenic des matières organiques, sont fondées sur la transformation de l'acide arsénieux en chlorure d'arsenic au moyen de l'acide chlorhydrique.

La première, employée surtout en Allemagne et en Angleterre, mais peu ou point usitée en France, est la méthode de Schneider et Fyfe. Elle se pratique de la manière suivante : les organes et matières suspectes étant bien divisées, on les introduit dans une cornue de verre tubulée, avec le quart de leur poids de sel marin pur et fondu. Si ces matières sont un peu sèches, on y ajoute assez d'eau pour que le mélange en soit recouvert. On adapte à la cornue un récipient tubulé, à la tubulure duquel on joint un tube à trois boules (de Will et Warentrap) contenant de l'eau distillée. A la tubulure de la cornue, on adapte, à l'aide d'un bouchon, un entonnoir en verre à robinet. L'appareil étant ainsi disposé, on place la cornue sur un bain de sable et on s'arrange de manière à bien refroidir le récipient; puis on introduit dans la cornue, à l'aide de

l'entonnoir, de l'acide sulfurique monohydraté par petites quantités successives, en ayant soin d'employer une quantité de cet acide juste équivalente à celle du chlorure de sodium à décomposer. L'addition de l'acide sulfurique étant effectuée, on chauffe lentement le bain de sable. Le chlorure d'arsenic produit se condense dans le récipient refroidi, et on s'assure que l'opération est terminée quand le liquide qui se condense ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré.

La liqueur, produit de la condensation, est ordinairement peu colorée et peut servir directement à extraire soit le sulfure d'arsenic soit l'arsenic à l'aide de l'appareil de Marsh. Si l'opération a été conduite avec soin, le liquide du tube à boule obturateur de l'appareil ne contient pas de composé arsenical; dans tous les cas il est bon de le réunir au produit condensé.

Cette méthode qui donne d'assez bons résultats, quand les matières renferment une assez grande quantité d'arsenic, est loin de présenter le degré de sensibilité que la méthode de carbonisation par l'acide sulfurique dans les cas ordinaires, comme je m'en suis assuré, fait que M. Roussin avait déjà vérifié. Elle présente de plus un inconvénient assez grave : c'est que si les matières renferment une certaine quantité de matières grasses, la distillation est toujours accompagnée de violents soubresauts qui font passer une partie de la matière dans le récipient, et enfin, le liquide distillé est troublé par une assez grande quantité de matière grasse émulsionnée, ce qui rend nécessaire une nouvelle opération pour sa purification. Pour toutes ces raisons, je suis de l'avis de M. Roussin, qui ne pense pas que cette

méthode soit susceptible jusqu'à présent d'une application régulière.

La seconde méthode d'extraire l'arsenic au moyen de l'acide chlorhydrique, est la méthode Reinsch. Elle est basée sur l'action dissolvante de l'acide arsénieux par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et sur la précipitation de l'arsenic contenu dans la liqueur obtenue par le cuivre métallique, sous forme d'arsenic ou de cuivre noir.

Voici son mode opératoire : Les matières suspectes étant bien divisées, on les délaie dans l'eau à laquelle on ajoute un dixième environ d'acide chlorhydrique pur, et l'on fait bouillir le tout pendant un quart d'heure à vingt minutes, on obtient ainsi une liqueur légèrement colorée qui étant filtrée, est portée de nouveau à l'ébullition, après y avoir ajouté quelques petites lamelles de cuivre bien décapées. On voit bientôt si la liqueur est arsenicale, ces lamelles perdre leur éclat et prendre une teinte violacée, puis noire et, si la liqueur renferme une assez grande quantité d'acide arsénieux, il se détache même de ces lames des écailles noires d'arséniure qui nagent dans la liqueur et gagnent le fond du vase par le repos. Les lames de cuivre et les écailles qui s'en sont détachées sont lavées avec soin, puis desséchées entre des feuilles de papier buvart, et enfin introduites dans un tube de verre peu fusible et ouvert aux deux extrémités : on les chauffe au rouge à l'aide de la flamme d'une lampe à alcool, en inclinant le tube à 35° environ, afin d'établir un courant d'air dans l'intérieur du tube ; on opère ainsi un véritable grillage qui transforme le cuivre en oxyde fixe et l'arsenic en acide arsénieux volatil qui va se condenser dans les parties froides du tube, sous forme de très-petits cristaux octaédriques.

Ce procédé présente une sensibilité beaucoup moindre que le précédent, et, pour cette raison, ne doit pas être conseillé dans la pratique. J'ai cru cependant devoir le citer pour deux raisons : la première, c'est que la description dans les différents traités de toxicologie esi entachée d'erreur; la seconde, c'est que certains de ces traités ont voulu attribuer à cette méthode ce qu'elle est impuissante à prouver.

J'ai dit que la description de cette méthode était entachée d'erreur dans les traités de toxicologie qui la renferment. En effet, tous ces traités s'accordent à dire qu'au lieu de chauffer les lames de cuivre arsenicales au contact de l'air pour transformer l'arsenic en acide arsénieux, on pouvait isoler l'arsenic métallique de ces lames en les chauffant dans ce tube, dans un courant d'hydrogène pur, ce qui est impossible. On sait, en effet, que l'hydrogène arsénié est décomposé au rouge par le cuivre métallique, et que c'est sur cette propriété qu'est fondé un très-bon procédé de dosage de l'arsenic. L'hydrogène est donc impuissant à séparer l'arsenic combiné avec ces lames de cuivre et fournir un anneau arsenical. S'il en était ainsi, le procédé d'analyse de l'hydrogène arsénié, donné par Thenard, ne serait pas exact.

La seconde erreur que je crois devoir signaler, c'est qu'on a prétendu que cette méthode avait le précieux avantage, de n'extraire des matières organiques que l'arsenic qui s'y rencontre à l'état d'acide arsénieux ou d'acide arsénique, et qu'il n'était pas capable de réagir sur le sulfate d'arsenic que ces matières pourraient renfermer, si ce composé avait été employé pour commettre l'empoisonnement. Cette assertion n'est pas fondée, car je me suis

assuré que le sulfure jaune d'arsenic naturel, aussi bien que le sulfure artificiel, mélangé avec des matières animales et traité par la méthode Hugo-Reinsch, fournit les mêmes résultats que l'acide arsénieux.

SÉPARATION DE L'ARSENIC A L'ÉTAT MÉTALLIQUE ET CONSTATATION DE SES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

MÉTHODE DE MARSH.

La méthode la plus usitée, parce qu'elle est la plus sensible, pour extraire l'arsenic métallique des liqueurs obtenues par les différents procédés de destruction des matières organiques que je viens de décrire, c'est la méthode connue sous le nom de *Méthode de Marsh.* Elle est fondée : 1° sur la propriété que possède l'hydrogène naissant de se combiner avec l'arsenic, pour former de l'hydrogène arsénié gazeux, quand il rencontre un composé arsenical soluble au sein des liqueurs où il prend naissance ; 2° sur les propriétés physiques et chimiques de cet hydrogène arsénié qui consistent en ce que ce gaz, à peine soluble dans l'eau, possède une odeur alliacée ; qu'il est décomposé par la chaleur en arsenic métallique et hydrogène pur ; qu'il brûle au contact de l'air avec une flamme blanchâtre, livide en produisant des fumées blanches d'acide arsénieux et de l'eau. Ajoutons qu'il possède encore une propriété très-importante à signaler : il est éminemment vénéneux et il est nécessaire de se mettre à l'abri de ses émanations.

Depuis la découverte de l'hydrogène arsénié par Schéele, en 1775, et malgré les nombreux travaux dont ce composé a été l'objet de la part des chimistes les plus distingués, ce n'est que vers 1821 que Sérullas tenta de l'ap-

pliquer à la recherche de l'arsenic dans les matières qui pouvaient renfermer ce poison. Mais le procédé de Sérullas était si défectueux que cette tentative resta dans l'oubli jusqu'en 1836, époque à laquelle James Marsh publia des expériences qui permettaient d'extraire facilement des quantités impondérables d'arsenic en solution dans l'eau.

Appareil de Marsh. — L'appareil primitif que Marsh imagina pour extraire l'arsenic, consistait en un large tube courbé en forme de u, à branches d'inégale longueur ; la grande branche étant librement ouverte, la seconde était armée d'un tube effilé à son extrémité supérieure et muni d'un robinet pour fermer ce tube à volonté ; une lame de zinc était suspendue dans la branche la plus courte un peu au-dessus de la courbure, et le robinet du tube étant ouvert, on introduisait le liquide arsenical, additionné d'acide sulfurique, par la longue branche, en quantité telle que la petite branche du tube en fut remplie : l'hydrogène se dégageant aussitôt se logeait dans cette branche en refoulant le liquide dans la branche opposée. Pour constater la présence de l'arsenic, il suffisait d'ouvrir le robinet du tube de dégagement, d'enflammer le jet de gaz à sa sortie et d'écraser la flamme avec une soucoupe de porcelaine bien propre, pour obtenir immédiatement des taches miroitantes d'arsenic métallique adhérentes à la soucoupe.

Ces expériences émerveillèrent par leur sensibilité à déceler ainsi la plus petite quantité de principe arsenical ; mais les savants français le trouvèrent bien vite insuffisant, et sous le rapport de sa petite capacité, qui ne permettait d'agir que sur de petites quantités de liqueur à la

fois, et à cause d'une production de mousse quelquefois tellement abondante, selon la nature des liquides introduits dans l'appareil, qu'il devenait impossible de le rendre praticable.

Pour cela, il fallait faire disparaître ces deux inconvénients : c'est pour anéantir celui de la mousse que les divers procédés de destruction de la matière organique qui ont été décrits, ont été proposés par les différents auteurs. Quant à la forme de l'appareil lui-même, elle fut aussi l'objet de modifications très-heureuses de la part de MM. Chevalier et Orfila, et ensuite de MM. Danger et Flandin.

Il n'entre pas, dans le cadre que je me suis tracé, de décrire chacun des différents appareils qui ont été imaginés par les différents auteurs, je me contenterai de décrire l'appareil classique recommandé officiellement par une commission de l'Académie des sciences, composée de MM. Thenard, Dumas, Boussingault et Regnault. Cet appareil se compose d'un flacon à deux tubulures ou d'un flacon col droit fermé par un bouchon percé de deux trous. L'une des tubulures ou l'un des trous du bouchon livre passage à un tube assez large qui descend presque jusqu'au fond du flacon, et l'autre tubulure, ou l'autre trou du bouchon reçoit un tube recourbé à angle droit dans la partie verticale duquel est touffée une boule ; la partie inférieure de ce tube, qui pénètre dans le flacon, doit être coupée en bec de flûte, pour permettre au liquide qui se condensera dans la boule de retomber dans le flacon, sans produire d'intermittence dans l'écoulement du gaz. Ce tube de dégagement du gaz est réuni par un bouchon à un tube plus large de 10 centimètres de long et rempli de coton ou d'amiante. Ce large tube est enfin relié lui-même, à l'aide

d'un bouchon, à un tube de plus petit diamètre en verre peu fusible, long de 40 à 50 centimètres et effilé à son extrémité. Le flacon doit être choisi d'une capacité telle, qu'il puisse contenir toute la liqueur à essayer et n'en être rempli que jusqu'aux trois quarts environ. L'appareil étant ainsi disposé, on y introduit une certaine quantité de rognures de zinc, et, après avoir bouché le flacon, on verse par le tube droit, au moyen d'un petit entonnoir effilé, une certaine quantité d'eau, de manière à recouvrir le zinc contenu dans le flacon, puis de l'acide sulfurique étendu de cinq à six fois son volume d'eau. L'hydrogène se dégage aussitôt et chasse devant lui l'air qui remplissait l'appareil. Quand tout cet air a été expulsé, on enflamme le jet de gaz, puis on introduit peu à peu une petite quantité de la liqueur suspecte. Au bout de quelques instants, si cette liqueur est arsenicale, on voit la flamme changer d'aspect, prendre une teinte livide, et répandre des fumées blanches d'acide arsénieux. Si on l'écrase avec une soucoupe en porcelaine, il se forme à la place, même touchée par la flamme, une tache d'arsenic métallique ; on forme ainsi autant de taches qu'on change de place la capsule.

Mais il ne suffit pas de produire seulement des taches, il est important de réunir une plus grande quantité d'arsenic sur un même point, et de le faire de manière à perdre le moins d'arsenic possible. Pour cela on chauffe le tube effilé sur une longueur de 15 à 20 centimètres, soit avec une lampe à l'alcool, soit plutôt en le plaçant sur une petite grille métallique, et l'entourant de charbons incandescents, après avoir enveloppé la partie qui doit être chauffée avec une lame de clinquant, pour éviter sa déformation. Quand la température est parvenue au rouge,

l'hydrogène arsénié se décompose et abandonne son arsenic, qui se condense dans la partie froide du tube qui avoisine la portion chauffée. On voit alors la flamme prendre sa teinte blafarde et reprendre celle qu'elle avait primitivement avant l'introduction du liquide arsenical dans l'appareil. Si on sépare cette flamme avec la soucoupe de porcelaine, il ne se produit plus de taches arsenicales, preuve que tout l'arsenic est resté dans le tube pour y former un anneau dont on examinera les caractères ultérieurement.

Les précautions qu'il est indispensable de prendre pour ne pas s'exposer à commettre des erreurs sont de plusieurs sortes : 1° il ne faut verser dans le flacon que de l'acide sulfurique étendu de cinq à six fois son volume d'eau et froid ; l'acide sulfurique concentré, en se mélangeant à l'eau du flacon, en élèverait la température, ce qui fait produire de l'hydrogène sulfuré facilement reconnaissable à son odeur et par le papier de plomb ; pour la même raison, il faut éviter que le flacon s'échauffe pendant le cours de l'opération, ce qui peut être fait, si cela arrivait, en le plongeant dans l'eau froide. Cette production d'hydrogène sulfuré est fatale au succès de l'opération, car il transforme le composé arsenical soluble en sulfure insoluble sur lequel l'hydrogène naissant n'a plus d'action. Pour la même raison, il est de la plus grande nécessité que les liqueurs arsenicales destinées à être introduites dans l'appareil soient elles-mêmes exemptes d'acide sulfureux, cet acide se changeant en hydrogène sulfuré par l'oxygène naissant. M. Blondelot a aussi démontré qu'une petite quantité d'acide azotique ou de composés nitreux ont l'inconvénient de faire perdre une portion de l'arsenic qui, au lieu de former une combinaison gazeuse avec l'hydro-

gène, donne dans ce cas un hydrure solide d'arsenic qui reste dans le flacon mélangé au zinc. Heureusement que ce chimiste a trouvé que l'addition, dans l'appareil de Marsh, d'une petite quantité de sucre candi empêchait la formation de cet hydrure fixe; 2° la flamme du gaz destinée à produire les taches ne doit pas avoir plus de 4 à 5 millimètres de longueur; plus grande, elle exposerait à des pertes regrettables du corps toxique, ce qui est arrivé à quelques experts qui ont oublié cette précaution; 3° enfin, il ne faut employer que des réactifs de la pureté desquels on soit certain.

C'est en observant toutes ces précautions qu'il sera possible d'extraire presque tout l'arsenic renfermé dans les liqueurs soumises à l'essai, et de l'obtenir à l'état métallique soit sous forme d'anneau, soit sous forme de taches.

Elles doivent aussi être exemptes d'acide azotique ou de composés nitreux qui empêcheraient par leur présence le dégagement du gaz et pourraient même faire produire une détonation qui souvent brise l'appareil.

Modification introduite par Lassaigne. — Il peut arriver que, pendant la décomposition de l'hydrogène arsénié, une portion de ce gaz échappe à la décomposition. Pour recueillir l'arsenic qui serait perdu dans ce cas, Lassaigne a conseillé de faire passer le gaz, au sortir du tube, dans un tube à boule de Liebig, par exemple, contenant une dissolution de nitrate d'argent bien neutre; l'hydrogène arsénié réagit sur le nitrate d'argent, en précipite de l'argent métallique, et la liqueur renferme de l'acide arsénieux en dissolution. L'opération étant terminée, on précipite l'excès de nitrate d'argent à l'aide de l'acide chlorique; on obtient alors une liqueur qui, filtrée et évaporée, fournit

un résidu d'acide arsénique avec lequel on pourra obtenir l'arséniate d'argent rouge brique. Il est important de ne pas conclure à la présence de l'arsenic par le seul fait de la précipitation de l'argent par le courant gazeux, car ce sel peut être aussi décomposé par ce gaz exempt d'arsenic.

Modification de M. Jacquelain. — Au lieu d'employer la solution de nitrate d'argent pour retenir les traces d'arsenic échappant à la décomposition, M. Jacquelain emploie une dissolution de chlorure d'or pur en opérant comme M. Lassaigne. Pour extraire l'arsenic de cette dissolution, il suffit de précipiter, à la température de l'ébullition, l'excès d'or à l'aide de l'acide sulfureux ; la liqueur, filtrée ensuite et évaporée, laisse un résidu d'acide arsénieux dont on peut constater les caractères.

Réduction par les alcalis et le charbon. — Mais l'appareil de Marsh n'est pas l'unique moyen d'extraire l'arsenic à l'état métallique ; nous avons déjà vu que tous les composés arsenicaux, énumérés dans la première partie de ce travail, chauffés avec un alcali et du charbon, fournissaient de l'arsenic. Voici maintenant comment il convient d'opérer cette réduction et les précautions nécessaires à sa réussite : la matière étant réduite en poudre fine, on la mélange avec deux fois son poids d'un mélange de carbonate de soude fondu en poudre et du charbon ; si l'on doit opérer avec une dissolution, on l'évapore à siccité ; mais avant que l'eau soit toute évaporée, on y ajoute le mélange de carbonate de soude et de charbon et on dessèche la masse en ayant soin de ne pas trop en élever la température. On introduit ce mélange dans un petit tube de verre fermé par un bout d'un diamètre de 4 à 5 millimètres ; après avoir essuyé à l'aide d'un papier buvard, enroulé sur

une petite tige de bois ou de verre, les parois du tube, rouillées par la poudre adhérente, on porte graduellement au rouge la partie du tube renfermant le mélange précité, en ayant la précaution de promener de temps en temps un morceau de papier, enroulé sur une petite tige, sur les parois du tube, afin d'absorber l'eau qui se dégage toujours du mélange quand la température commence à s'élever. Dès que cette eau n'apparaît plus, on cesse et on élève la température au rouge; il se forme bientôt, si la matière est arsenicale, à peu de distance de la partie chauffée, un anneau brillant, noir et miroitant d'arsenic métallique.

L'arsenic étant isolé, soit sous forme d'anneau, soit sous forme de taches sur une soucoupe de porcelaine, il faut encore en vérifier les caractères chimiques, afin de lever tous les doutes et de porter la conviction chez les personnes appelées à juger la question : ces caractères chimiques sont les seuls moyens certains de prouver qu'on a affaire à l'arsenic. Chauffé à l'abri de l'air, l'anneau arsenical se déplace facilement, et on peut ainsi lui faire parcourir successivement toute la longueur du tube. Si l'on chauffe au rouge la partie du tube contenant l'anneau, après avoir ouvert le tube à ses deux extrémités et en l'inclinant à 35 degrés, de manière à y établir un courant d'air, on voit l'arsenic disparaître peu à peu en donnant des vapeurs blanches qui se condensent dans la partie supérieure et froide du tube en tous petits cristaux octaédriques, facilement reconnaissables à l'aide d'une forte loupe. Ce sublimé blanc doit se dissoudre dans l'eau pure et mieux légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, et cette dissolution, parfaitement incolore, doit fournir par l'hydrogène sulfuré un précipité jaune, floconneux de sulfure d'arsenic

soluble dans l'ammoniaque sans coloration. Cet anneau ou ces taches doivent redissoudre à froid dans l'acide azotique concentré qui le transforme en arsénique par l'évaporation du liquide dans une petite capsule ; on obtient ce dernier sous forme d'un résidu blanc à peine visible, mais qui jouit d'une propriété caractéristique, c'est que, mouillé avec une dissolution de nitrate d'argent bien neutre, il donne une coloration rouge brique d'arséniate d'argent.

Cette dernière réaction peut s'obtenir de diverses manières ; mais une méthode très-expéditive a été décrite par M. Filhol ; voici son mode d'opérer : on verse dans une soucoupe de porcelaine un peu de solution d'hypochlorite de soude à laquelle on ajoute à peu près un volume d'acide sulfurique étendu de trente à quarante fois son poids d'eau. On recouvre cette soucoupe par la soucoupe renfermant les taches arsenicales : au bout d'une minute environ, ces dernières ont disparu ; il faut surveiller l'instant de la disparition complète en soulevant de temps en temps la soucoupe ; si l'action était plus longtemps prolongée, toute la matière disparaîtrait sans retour. On verra alors sur la place qu'occupaient les taches un peu de solution d'azotate d'argent bien neutre ; il se produit aussitôt une coloration rouge brique et même un précipité caractéristique d'arséniate d'argent. La sensibilité de ce procédé est telle qu'on peut, avec une seule tache, obtenir une réaction parfaitement tranchée.

L'expert devra conserver au moins un anneau et plusieurs sous-coupes garnies de taches ; il conservera aussi tous les produits de ses diverses réactions, afin de pouvoir les présenter à l'appui de son affirmation. Cela est absolument nécessaire, parce que l'arsenic n'est pas le seul corps

qui puisse produire des taches et un anneau ; l'antimoine, en effet, peut être recueilli dans les mêmes circonstances et peut être l'objet d'erreur si les caractères chimiques ne viennent pas ajouter leur confirmation. L'antimoine, le seul corps qui puisse réellement être confondu avec l'arsenic, ne présente aucun des caractères chimiques énumérés plus haut. De plus, si l'on recouvre les taches recueillies sur une sous-coupe avec une solution de sulphydrate d'ammoniaque pure et récente et qu'on évapore le liquide au bain-marie, l'arsenic sera complétement sulfuré et paraîtra avec sa couleur jaune ; si la tache est antimoniale, le sulfure sera rouge orangé ; enfin ce dernier disparaîtra en présence de l'acide chlorydrique tandis que le sulfure d'arsenic ne sera pas attaqué.

Henry Rose donne, pour distinguer avec certitude l'anneau arsenical de l'anneau d'antimoine et de reconnaître aussi si l'anneau obtenu n'est pas formé par les deux corps, par les deux métaux, le moyen suivant : on coupe par deux traits de lime la portion du tube de verre qui contient l'anneau et l'on dépose ce fragment dans un petit verre à expérience où l'on verse de l'acide chlorhydrique pur et concentré, ainsi que quelques cristaux de chlorate de potasse. Lorsque tout l'anneau métallique est dissous, on enlève le tube de verre et l'on porte le liquide à l'ébullition pour réduire tout le chlorate. On ajoute alors à la dissolution un excès d'acide tartrique et de chlorhydrate d'ammoniaque et l'on sature le tout par l'ammoniaque ; il ne doit pas se former de précipité tant pour l'anneau d'arsenic que pour l'anneau d'antimoine. On ajoute ensuite à la liqueur une petite quantité d'une solution mixte de sulfate de magnésie et de chlorhydrate d'ammoniaque, ce dernier

sel en léger excès. Si l'anneau est arsenical, il se forme, soit immédiatement, soit au bout de très-peu de temps, un précipité cristallin d'arséniate ammoniaco-magnésien. On jette ce précipité sur un filtre et on le lave jusqu'à épuisement avec de l'eau ammoniacale. Les liqueurs filtrées sont saturées par l'acide chlorhydrique en excès et additionnées d'hydrogène sulfuré. S'il ne se dépose aucun précipité, c'est que l'anneau était uniquement arsenical ; s'il se fait un dépôt rouge orangé, c'est que l'anneau, outre l'arsenic, renfermait de l'antimoine.

L'arsenic ayant été isolé et ses propriétés chimiques bien constatées, l'expert devra encore, avant de conclure que cet agent provient réellement des organes qu'il a soumis à l'expérience, s'assurer que ce principe tonique ne peut pas provenir de corps étrangers, qui auraient apporté eux-mêmes l'arsenic. Ainsi, quelques auteurs ont prétendu que la terre de certains cimetières peut renfermer de l'arsenic ; M. Bélin a fait voir que la plupart des clous des cercueils, ainsi que d'autres objets en fer, comme les fils qui relient entre eux les grains des chapelets, peuvent fournir des taches d'arsenic. Il sera donc utile de bien vérifier si aucune de ces matières n'étaient mélangées avec les restes du cadavre soumis à l'expertise ; l'examen de la terre du cimetière, prise autour du cercueil, lèvera aussi tous les doutes à cet égard.

Les réactifs doivent aussi être éprouvés sous le rapport de leur pureté ; car le zinc et l'acide sulfurique peuvent souvent renfermer de l'arsenic. Le zinc de commerce en lames minces n'est pas arsenical. Mais si on était privé de ces réactifs purs, voici comment on parviendrait à les purifier.

Purification du zinc. — On a proposé de le soumettre à la distillation, mais cette opération n'est pas suffisante pour le dépouiller de l'arsenic qui est volatil comme le zinc. Un procédé qui réussit bien est celui qui a été donné par M. Baudrimont; il consiste à grenailler le zinc en le coulant en filet mince dans l'eau froide après l'avoir fondu; on réduit cette grenaille en poudre grossière dans un mortier en fonte; cette poudre est mélangée avec le vingtième de son poids de nitre pur et le mélange est fortement tassé dans un creuset. Le creuset étant chauffé très-lentement sur un petit fourneau, le nitre fond d'abord et recouvre le zinc d'une couche de sel fondu; il se produit bientôt une vive déflagration due à l'oxydation par le nitre d'une partie du zinc et de son arsenic au dépens de l'acide azotique du nitre dont la base, mise en liberté, se combine avec les produits oxydés. La masse étant en fusion tranquille, on la verse dans l'eau pour obtenir le zinc grenaillé et pur. Si ce premier moyen n'avait pas suffi, il serait nécessaire de le répéter une seconde fois.

Purification de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique du commerce, étant presque toujours arsenical en raison de l'origine du soufre qui sert à sa production, doit être complétement prescrit pour les opérations nécessaires à rechercher de l'arsenic. Outre l'arsenic, il renferme aussi du sulfate de plomb et des composés nitreux. La distillation le sépare parfaitement du sulfate de plomb, mais il peut se faire que pratiquée sans opération préalable, elle ne soit pas suffisante pour le priver d'arsenic. Ce corps peut, en effet, s'y rencontrer sous deux formes, à l'état d'acide arsénieux, ou à l'état d'acide arsénique. Quand c'est de l'acide arsénieux que renferme l'acide sulfurique, une

portion de cette matière passe à la distillation avec de l'acide sulfurique ; si c'est au contraire à l'état d'acide arsénique qu'il se rencontre, la distillation privera parfaitement l'acide sulfurique de ce composé. MM. Bussy et Buignet qui ont observé ces faits ont donné un procédé qui permet d'arriver à ce résultat : on commence par transformer tout l'arsenic à l'état d'acide arsénique en chauffant au bain de sable et jusqu'à l'ébullition, l'acide sulfurique à purifier après y avoir ajouté dix grammes de nitrate de potasse par kilogramme d'acide employé. Cette première opération a pour but de transformer en acide arsénique tout l'acide arsénieux qui pourrait exister dans l'acide sulfurique, mais elle y ajoute une assez grande quantité de vapeurs nitreuses ; ces dernières sont détruites par l'addition de dix grammes de sulfate d'ammoniaque cristallisé, par l'action de la chaleur les composés nitreux réagissent sur l'ammoniaque pour fournir en se décomposant mutuellement de l'eau et de l'azote. La distillation de cet acide s'opère par les moyens ordinaires, c'est-à-dire, en l'introduisant dans une cornue de verre dans laquelle on a mis quelques fragments de silex à bords anguleux. Cette cornue est disposée dans une grille annulaire placée sur un fourneau et enfin on y adapte, sans tube ni bouchon, un ballon de verre d'une assez grande capacité afin que les gouttes chaudes d'acides qui tomberont dans ce ballon aient le temps de se refroidir en traversant l'atmosphère du ballon. L'appareil étant disposé, on place quelques charbons sous la cornue, puis on entoure sa circonférence de charbons ardents en les plaçant dans la galerie qui entoure la cornue. Bientôt l'ébullition du liquide a lieu d'une manière tranquille et sans soubresauts. Dès

qu'on a recueilli le dixième environ de liquide, on remplace le premier récipient par un nouveau dans lequel on continue à recevoir les produits de la distillation, jusqu'à ce qu'on ait retiré à peu près les deux tiers du liquide mis en expérience.

Malgré l'emploi de réactifs de la pureté desquels on soit certain, il est une opération que l'expert ne devra pas négliger, car elle lèvera tous les doutes, que des personnes n'étant pas au courant de la science, peuvent avoir sur la pureté des réactifs employés. Cette opération consiste à procéder à la carbonisation d'une matière animale égale en poids à celle dans laquelle on recherche l'arsenic, en employant la même quantité de réactifs et à faire fonctionner deux appareils de Marsh identiques avec le produit des deux opérations. La matière animale employée comme contrôle qui devra, par conséquent, être exempte d'arsenic, sera soit du foie de bœuf ou de mouton ou tout autre partie de ces animaux. Il est clair que si l'appareil de Marsh, alimenté avec les produits de la matière suspecte, fournit seul des taches et des anneaux d'arsenic, on ne pourra invoquer la présence de ces corps dans les réactifs employés.

Paris. — Imprimé par E. Thunot et Ce, rue Racine, 26.

